



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 193/04, C08L 93/04, C09J 191/06</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40117</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02033</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1997 (22.04.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 16 106.1 23. April 1996 (23.04.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): UZIN UTZ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Dieselstrasse 3, D-89079 Ulm (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRIEGER, Roland [DE/DE]; Beim Tannenhof 96, D-89079 Ulm (DE).</p> <p>(74) Anwalt: REINHARD, Horst; Reinhard, Skuhra, Weise & Partner, Postfach 44 01 51, D-80750 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, JP, KR, NO, PL, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: RESIN-BASED DISPERSION GLUES</p> <p>(54) Bezeichnung: HARZHALTIGE DISPERSIONSKLEBSTOFFE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Compositions of resins and oils of vegetable origin may be advantageously used to produce low-emission dispersion glues with appropriately adjustable adhesive properties which are particularly suitable for gluing floorings, wall and ceiling linings for indoor spaces.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Harzzubereitungen aus Harzen und Ölen pflanzlicher Herkunft können vorteilhaft verwendet werden zur Herstellung von emissionsarmen Dispersionsklebstoffen mit gezielt einstellbaren Klebrigkeitseigenschaften und besonderer Eignung zum Kleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen in Innenräumen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Harzhaltige Dispersionsklebstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Dispersionsklebstoffe, enthaltend an sich bekannte wäßrige Polymerdispersionen, und gegebenenfalls zusätzlich an sich bekannte Additive, denen bei der Herstellung zur gezielten Einstellung der Klebrigkeit erfindungsgemäße Harzzubereitungen zugesetzt werden.

Klebstoffe können hergestellt werden, indem geeignete Kunstharze, Naturharze oder Polymere in flüchtigen, organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Die Klebewirkung kommt nach dem Auftrag der Klebstoffe und dem Zusammenfügen der zu verbindenden Substrate durch physikalische Verdunstung der Lösungsmittel und dem Verbleiben der festen Klebstoffbestandteile zustande.

Die Verdunstung der Lösungsmittel ist Ursache für kurz- bis langfristige Emissionen flüchtiger organischer Stoffe (englisch: Volatile Organic Compounds / VOC) in die Raumluft bzw. in die Umwelt. Derartige VOC-Emissionen sind aus einer Vielzahl gesundheitlicher und ökologischer Gründe unerwünscht. Um sie zu vermeiden werden zunehmend Klebstoffe auf Basis von wasserbasierenden Polymer-, Kunststoff- oder Kunstharzdispersionen verwendet. Ihre Verfestigung erfolgt im Laufe der Verflüchtigung des enthaltenen Wassers. Derartige Klebstoffe werden als Dispersionsklebstoffe bezeichnet.

Bei Dispersionsklebstoffen ist vielfach keine Anfangsklebrigkeit erforderlich, z.B. bei vielen industriellen oder handwerklichen Anwendungen, bei denen die Füge Teile bis zur Verfestigung des Klebstoffs eingespannt, gepreßt oder fixiert werden können, ggf. auch die Abbindung des Klebstoffs durch zusätzliche Wärmeeinwirkung beschleunigt werden kann. Typische Beispiele dafür sind Verpackungs-, Papier- oder Holzleime.

Andere Dispersionsklebstoffe werden in Bereichen verwendet, in denen eine Fixierung der Füge Teile oder eine thermische Abbindebeschleunigung nicht möglich ist. In diesem Fall müssen die Klebstoffe sofort oder kurz nach dem Fügen eine soweit ausreichende Anfangsklebrigkeit aufweisen, daß die Füge Teile bis zum Abbinden des Klebstoff fixiert werden. Ein typischer Bereich mit dieser Anforderung ist z.B. das Kleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen in Innenräumen.

Um Dispersionsklebstoffen die erforderliche Anfangsklebrigkeit zu verleihen, werden bei ihrer Herstellung üblicherweise klebrigmachende Harze mit eingearbeitet. Bevorzugt werden dazu Naturharze, z.B. Kolophonium, und Naturharzester sowie deren Gemische verwendet. Die Auswahl der in vielfältiger Form verfügbaren Harze richtet sich nach den Anforderungen, die an den Klebstoff gestellt werden und ist dem Fachmann geläufig.

Die in fester bis zähflüssiger Form vorliegenden Harze müssen beim Herstellungsprozeß des Klebstoffs in eine soweit flüssige Form gebracht werden, daß sie sich in die ebenfalls flüssig vorliegende Dispersionszubereitung einmischen lassen. Um diese flüssige Form der Harze zu erreichen, wird üblicherweise in einem separaten Arbeitsgang eine flüssige Harzzubereitung hergestellt, die dann in die Mischung der anderen Klebstoffbestandteile eingearbeitet wird.

Flüssige Harzzubereitungen dieser Art werden nach bekanntem Stand der Technik hergestellt, indem man die Harze in leicht flüchtigen, organischen Lösungsmitteln auflöst. Die so erhaltenen Harzlösungen werden bei Raumtemperatur in die Mischung der anderen Klebstoffbestandteile eingearbeitet. Dieses Verfahren hat aber zur Folge, daß in den Klebstoff leicht flüchtige, organische Lösungsmittel eingeschleppt werden. Je nach Lösungsmittelanteil spricht man dann von sog. lösungsmittelarmen oder lösungsmittelhaltigen Dispersionsklebstoffen.

Die verwendeten, leicht flüchtigen Lösungsmittel weisen in der Regel einen Siedepunkt unter 200 °C und bei Normalbedingungen einen Dampfdruck von über 100 Pa auf. Sie verdunsten z.T. bereits während und kurz nach dem Klebstoffauftrag, z.T. anschließend im Laufe von Wochen und Monaten. Ihre Verdunstung ist die Ursache für hohe VOC-Emissionen und Raumluftbelastungen, die hinsichtlich Arbeits-, Umwelt- und Verbraucherschutz ein erhebliches Problem darstellen und deshalb unerwünscht sind.

EP 0 221 461 beschreibt ein solches Verfahren, bei dem die klebrigmachenden Harze in Form 70 %-iger Lösungen in Toluol verwendet werden. Der damit in den Klebstoff eingeführte Toluolanteil kann über längere Zeiträume zu erheblichen Toluolemissionen führen. Entsprechendes gilt auch für andere leicht flüchtige Lösungsmittel.

Nach anderen bekannten, aber weiterentwickelten Verfahren werden zur Vermeidung leicht flüchtiger Lösungsmittelanteile die Harze in flüssigen, organischen Stoffen gelöst, deren Siedepunkt zwischen 200 und 250 °C liegt und die deshalb als sog. Hochsieder bezeichnet werden.

US-A 46 54 388 beschreibt ein Verfahren, bei dem eine Harzzubereitung aus Kolophonium und Kolophoniumestern in Verbindung mit Diethylenglycolmonobutylether verwendet wird. Diethylenglycolmonobutylether hat bei Normalbedingungen einen Dampfdruck von ca. 2.7 Pa und führt dementsprechend zu länger anhaltenden Emissionen aus damit hergestellten Klebstoffen.

In DE 40 39 781 wird für die Herstellung der Harzzubereitung die Mitverwendung von Stoffen der allgemeinen Formel $R^1-O-(X-O)_n-R^2$ beschrieben, in der X ein Alkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, n eine ganze Zahl von 1 bis 8, R^1 und R^2 Wasserstoff oder ein Aryl- oder Alkyl-arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen sind, wobei R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind. Es wird aber gezeigt, daß n vorzugsweise 1 sein sollte, wobei das gezeigte Beispiel des Monophenylglycolethers eine Substanz mit einem Dampfdruck von 4 Pa bei Normalbedingungen darstellt, die ebenfalls zu länger anhaltenden Emissionen führt. Wird n höher gewählt, gezeigt am Beispiel n = 25 für ein Additionsprodukt aus Kresol und Propylenoxid, dann nehmen die klebetechnischen Eigenschaften der daraus hergestellten Klebstoffe, wie gezeigt wird, stark ab.

Die in diesen Schriften zur Herstellung von Harzzubereitungen vorgeschlagenen Stoffe sowie auch alle anderen für diesen Zweck bekanntermaßen verwendbaren Hochsieder, wie Butyldi-glycolacetat, zeigen bei Normalbedingungen immer noch einen meßbaren Dampfdruck von über 0.5 Pa. Aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit führen sie so zwar nicht zu arbeitsschutz-relevanten Sofortemissionen, sie können jedoch über längere Zeiträume verdunsten und damit die Raumluft belasten. Auch wenn diese Hochsieder selbst nicht als gesundheitsschädlich oder giftig eingestuft sind und nur in als unbedenklich zu erachtenden Konzentrationen emittieren, sind die resultierenden Raumluftbelastungen in einem zunehmend kritischer werdenden Umfeld ausgesprochen unerwünscht.

Neben der ungelösten Emissionsproblematik weisen die in Harzzubereitungen verwendeten Hochsieder einen weiteren unerwünschten Nebeneffekt auf. Sie verbleiben aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit über längere Zeiträume in den damit hergestellten Klebstoffen, neigen aber aufgrund ihrer relativ geringen Molekülgröße zur Migration in die geklebten Substrate. So werden sie z.B. mit der Erweichung von elastischen Bodenbelägen, mit chemischen Wechselwirkungen mit Bestandteilen von Bodenbelägen und mit Geruchsentwicklungen in Zusammenhang gebracht.

Nach anderen bekannten Verfahren, z.B. nach EP 0 620 243, werden die Harze unter Verwendung von Dispergierhilfsmitteln selbst in Wasser dispergiert und als wässrige Harzdispersion der Polymerdispersion zugegeben.

Das Wasser als flüchtiges Trägermedium ist hier zwar in keiner Weise störend, die Anwesenheit der hydrophilen bzw. stabilisierenden Dispergiermittel wirkt sich jedoch negativ auf die ausreichend schnelle Entwicklung der Klebkraft und die anwendungstechnischen Eigenschaften der resultierenden Klebstoffe aus.

In EP 255 637 wird ein Haftöl beschrieben, das als Schmieröl mindestens ein pflanzliches und/oder mindestens ein tierisches Öl und als Haftvermittler ein kolophoniumhaltiges Harz und/oder Kolophonium enthält. Das Verhältnis von Schmieröl zu Haftvermittler wird mit einem weiten Bereich 40 - 90 : 60 - 10 beschrieben. Im Vordergrund steht dabei die Funktion des Öls als Schmiermittel, während das Harz nur eine Hilfsfunktion, die Erhöhung der Haftung des Schmieröls, ausübt. Aufgabenstellung dieser Schrift ist das Schmieren, also eine dem Kleben gerade entgegengesetzte Problemstellung. Dementsprechend überwiegt das Schmiermittel in den bevorzugten Mischungsverhältnissen auch den Haftvermittler. In keiner Weise legt diese Schrift eine Verwendung der beanspruchten Zubereitung als Klebstoff oder in Klebstoffen, insbesondere in wässrigen Dispersionsklebstoffen, nahe. Die vorliegende Erfindung hat die entgegengesetzte Aufgabenstellung, weil hier die klebrigmachende Wirkung der Harze im Vordergrund steht, das Öl dagegen nur eine Hilfsfunktion, nämlich die der verflüssigenden Wirkung, ausübt. Ebenfalls nimmt diese Schrift nicht die Vermeidung flüchtiger Bestandteile in Anspruch.

EP 213 386 beschreibt Klebstoffdispersionen für Fliesenbeläge unter Mitverwendung von synthetischen Klebstoffharzen. Über die Verwendung von Ölen pflanzlicher Herkunft allein oder in Verbindung mit Kolophoniumharzen wird nichts ausgesagt.

FR 2 543 564 beschreibt reaktive Dispersionsklebstoffe auf Epoxidharzbasis. In den Ansprüchen dieser Schrift wird epoxidiertes Sojaöl als flüssiger Träger für den festen Aminkatalysator genannt. Epoxidiertes Sojaöl ist ein synthetisch hergestelltes, epoxidgruppenhaltiges, reaktives Pflanzenöl, das mit den erfindungsgemäßen Ölen der vorliegenden Anmeldung nichts gemeinsam hat. Über die Verwendung von chemisch unveränderten, natürlichen Ölen oder veresterten, natürlichen Fettsäuregemischen allein oder in Verbindung mit Kolophoniumharzen wird nichts ausgesagt.

FR 2 155 658 beschreibt die Mitverwendung klebkraftverstärkender Harze in lösungsmittelfreien Polychloropren-Dispersionen. Als Harze werden u.a. Kolophonium und Kolophoniumester genannt. Diese Harze werden zur Herstellung einer Harzzubereitung entweder in monomeren Chloropren gelöst oder in Wasser dispergiert. Über die bereits oben als bekannt beschriebenen Harzzubereitungen in Form von Lösungen in flüchtigen, organischen Lösungsmitteln oder in Form von wässrigen Harzemulsionen hinaus macht diese Schrift keine Aussagen, die die vorliegende Erfindung in irgendeiner Weise nahelegen, insbesondere wird nicht über die Verwendung von Ölen pflanzlicher Herkunft ausgesagt.

FR 1 504 067 beschreibt Kopierpapier, bei dem in der Farbschicht u.a. als fettende Komponente Rizinusöl mitverwendet wird. Abgesehen davon, daß auch hier der fettende, dehäsive Charakter des Öls im Vordergrund steht, wird weder etwas über die Verwendung von Kolophoniumharzen bzw. über die vorteilhafte Kombination solcher Harze mit Ölen pflanzlicher Herkunft gesagt noch über deren Verwendung in wässrigen Dispersionsklebstoffen.

US 5 288 780 beschreibt in Wasser dispergierte chlorierte Polyolefine als Primer für Polyethylen-/ Polypropylen-Kunststoffe. In der Schrift werden ausschließlich Emulsionen synthetischer Harze und Kunststoffe in synthetischen Weichmachern erwähnt. Über die Verwendung von Kolophoniumharzen und / oder Ölen pflanzlicher Herkunft findet sich kein Hinweis.

Auf Harzzubereitungen, bestehend aus Kolophonium und/oder Kolophonium-Derivaten und Ölen pflanzlicher Herkunft, bei denen die Harze als funktionsbestimmende Bestandteile dienen, insbesondere aber über deren vorteilhafte Verwendung in Dispersionsklebstoffen, findet sich demnach in den bekannten Schriften kein Hinweis.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Dispersionsklebstoffe der eingangs genannten Gattung zu schaffen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen und vorteilhaft als emissionsarme Dispersionsklebstoffe insbesondere für Boden-, Wand- und Deckenbeläge im Baubereich geeignet sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Dispersionsklebstoffe gelöst, die eine Harzzubereitung enthalten, die besteht aus einer Mischung aus:

- a. 20 bis 90 Gew.-% Harzen mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 20 bis 130 °C in Form von natürlichen und/oder modifizierten Kolophoniumharzen und/oder Kolophoniumharzestern und/oder aus Kolophonium gewonnenen Harzsäuregemischen und/oder deren Estern und
- b. 80 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen Ölen als Trägermedium für die unter a. aufgeführten Harze, bestehend aus natürlichen Gemischen der Glycerinester von gesättigten und/oder ungesättigten und/oder hydroxylgruppenhaltigen C14 - C 22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft, ggf. raffiniert oder gereinigt, und/oder Estern von Gemischen gesättigter und/oder ungesättigter C14 - C 22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C1 bis C12-Alkoholen, ggf. raffiniert oder gereinigt.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen Dispersionsklebstoffe aus:

- a. 5 - 60 Gew.-% der vorstehend offenbarten Harzzubereitung und
- b. 40 - 95 Gew.-% wäßrigen Polymerdispersionen bzw. -emulsionen an sich bekannter Art, ggf. enthaltend zusätzliche Dispergiemittel, Entschäumungsmittel, Konservie-

rungsmittel, Verdickungsmittel, Stellmittel, Additive und Füllstoffe ebenfalls an sich bekannter Art.

Vorzugsweise ist die Harzzubereitung eine homogene Mischung.

Erfindungsgemäß wurden Harzzubereitungen gefunden, die innerhalb erfindungsgemäßer Mengenbereiche den gestellten Anforderungen in hohem Maße gerecht werden. Sie sind homogen flüssig und können innerhalb eines Temperaturbereiches von 25 bis 95 °C in eine für die Handhabung erforderliche Viskosität gebracht werden. Die erfindungsgemäßen Harzzubereitungen lassen sich sehr gut in Dispersionszubereitungen einarbeiten und führen überraschend zu sehr variabel einstellbaren Anfangsklebrigkeiten der damit hergestellten Dispersionsklebstoffe. Eine negative Wirkung auf die damit verklebten Beläge ist nicht erkennbar.

Die erfindungsgemäß verwendeten, flüssigen Trägermedien weisen keinen meßbaren Dampfdruck auf, so daß sich die VOC-Emissionen der Harzzubereitung im wesentlichen auf die Eigenemissionen der verwendeten Harze beschränken. Die damit hergestellten Dispersionsklebstoffe zeigen im Vergleich zu nach bekannten Verfahren hergestellten Klebstoffen deutlich geringere VOC-Emissionen, sowohl in der Anfangsphase als auch in der Langzeitphase. Sie entsprechen damit in hohem Maße den Anforderungen eines integrierten Arbeits-, Umwelt- und Verbraucherschutzes. Aufgrund ihres gesteigerten Anteils an nachwachsenden, biologisch abbaubaren Bestandteilen sind sie auch in erhöhtem Maß umweltverträglich.

Mit den erfindungsgemäßen Harzzubereitungen lassen sich Dispersionsklebstoffe herstellen, die im übrigen in an sich bekannter Weise aus Kunststoff-, Kunstkautschuk-, Naturkautschuk- oder Kunstharzdispersionen, d.h. Polymerdispersionen, Dispergier-, Entschäumungs-, Verdickungs-, Konservierungs- und Stellmitteln, anderen Additiven und mineralischen Füllstoffen aufgebaut sein können. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Dispersionsklebstoffe können in ihrer Anfangsklebrigkeit sehr gut eingestellt werden und weisen eine sehr gute Gesamtfunktionsfähigkeit auf. Sie eignen sich als Klebstoffe für Flächengebilde, speziell als Klebstoffe für Boden-, Wand- und Deckenbeläge in Innenräumen.

Das gefundene Verfahren besteht darin, daß zur Herstellung der Harzzubereitungen klebrigmachende Harze an sich bekannter Art, ggf. unter Zufuhr von Wärme, in an sich bekannten

Ölen pflanzlicher Herkunft gelöst werden und zwar je nach Harz- und Ölart in bestimmten, besonders wirksamen Mengenverhältnissen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Öle dienen anstelle der nach bekanntem Stand bisher verwendeten, leicht- bis schwerflüchtigen, organischen Lösungsmittel als flüssiges Trägermedium für die Harze. Sie weisen keinen definierten Siedepunkt oder aber einen Siedepunkt über 250 °C auf und gelten deshalb nach EU-Definition (Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften DE vom 6.1.96, Nr. L 4/13, Anlage 1, Pkt 3) selbst nicht als flüchtige, organische Verbindungen (VOC). Sie enthalten in marktüblicher, technisch gereinigter oder raffinierter Form auch keine anderen nennenswerten VOC-Mengen, die zu praktisch relevanten Emissionen führen könnten.

Als besonders geeignet haben sich für diesen Zweck **Öle pflanzlicher Herkunft** erwiesen, die in natürlicher Form als Glycerinester von Gemischen gesättigter, ungesättigter, z.T. auch hydroxylgruppenhaltiger C14 bis C22-Fettsäuren vorliegen. Öle dieser Art sind z.B. Leinöl, Rapsöl, Rizinusöl, Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl u.ä.

Als ebenfalls geeignet haben sich auch Öle erwiesen, die durch Veresterung von Gemischen ungesättigter und gesättigter C14 bis C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen Alkoholen erhalten werden, z.B. mit einwertigen C1 bis C12-Alkoholen. Öle dieser Art sind z.B. Methyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylester von Tallölfettsäuren.

Als geeignet haben sich auch Gemische dieser Öle erwiesen.

Bei Verwendung von **ungesättigten Ölen**, z.B. Leinöl, können der Harzzubereitung zusätzlich Trocknungsbeschleuniger, sog. Sikkative, zugesetzt werden, die zu einer nachträglichen, oxidativen Härtung und damit zu einer Erhöhung der Kohäsion des Klebstoffs beitragen.

Bei Verwendung von **hydroxylgruppenhaltigen Ölen**, z.B. Ricinusöl, können dem fertigen Klebstoff vor der Verarbeitung mit Hydroxylgruppen reagierende Vernetzer, z.B. spezielle Polyisocyanate, zugesetzt werden, die zu einer nachträglichen Vernetzung und damit ebenfalls zu einer Erhöhung der Kohäsion des Klebstoffs beitragen.

Die beschriebenen, erfindungsgemäß verwendbaren Ester von Fettsäuregemischen pflanzlicher Herkunft werden im folgenden zur Vereinfachung kurz als Öle bezeichnet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter b. natürliche Gemische pflanzlicher Herkunft von Glycerinestern gesättigter, ungesättigter, z.B. auch hydroxylgruppenhaltiger C14 bis C22-Fettsäuren als flüssiger Träger verwendet.

Besonders bevorzugt werden für die Harzzubereitung unter b. Pflanzenöle wie Leinöl, Rapsöl, Rizinusöl, Rüböl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl, ggf. gereinigt oder raffiniert, sowie Gemische daraus als flüssiger Träger verwendet.

Ganz besonders bevorzugt werden für die Harzzubereitung unter b. Pflanzenöle wie Rizinusöl oder Sojaöl, ggf. gereinigt oder raffiniert, sowie Gemische daraus als flüssiger Träger verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter b. auch Ester von Gemischen gesättigter und ungesättigter C14 bis C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C1 bis C12-Alkoholen als flüssiger Träger verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter b. Ester von Tallölfettsäuregemischen mit einwertigen C1 bis C8-Alkoholen als flüssiger Träger verwendet.

Besonders bevorzugt werden für die Harzzubereitung unter b. die Methyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylester von Tallölfettsäuregemischen sowie Gemische daraus als flüssiger Träger verwendet.

Ganz besonders bevorzugt wird für die Harzzubereitung unter b. der Butylester von Tallölfettsäuregemischen als flüssiger Träger verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter b. auch Gemische der beschriebenen Öle verwendet.

Die für die Harzzubereitung unter b. erfindungsgemäß verwendbaren Öle sind pflanzlicher Herkunft und können deshalb noch natürliche Verunreinigungen an Harzsäuren, teiloxydierten Harzsäuren, sog. Neutralstoffen und anderen unverseifbaren Bestandteilen enthalten.

Als klebrigmachende Harze für die erfindungsgemäßen Harzzubereitungen und deren Verwendung geeignet sind an sich bekannte Harze pflanzlicher Herkunft, die als komplexe Gemische von sog. Harzsäuren vorliegen. Solche natürlichen Harzsäuregemische bestehen im wesentlichen aus speziellen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure u.a., ggf. mit Minderbestandteilen an hydrierten, dehydrierten oder oxidierten Harzsäuren sowie sog. Neutralstoffen, wie Fettsäureestern, Terpenen, Terpenalkoholen und Kohlenwasserstoffen.

Harze dieser Art stammen hauptsächlich aus Baumharzen und werden im allgemeinen Sprachgebrauch als Balsamharz, Wurzelharz oder Tallharz sowie mit dem Sammelbegriff **Kolophonium** bezeichnet. Erfindungsgemäß relevant ist jedoch nicht die auslegungsfähige Trivialbezeichnung dieser Harze, sondern ihre grundsätzlich ähnliche, chemische Zusammensetzung und ihre pflanzliche Herkunft.

Als klebrigmachende Harze für die erfindungsgemäßen Harzzubereitungen und deren Verwendung geeignet sind weiter chemisch veränderte oder modifizierte Kolophoniumharze mit einem Schmelzpunkt zwischen 20 und 130 °C. Hierbei handelt es sich insbesondere um Derivate von Kolophonium, die erhalten werden durch Dimerisierung, Polymerisierung, Disproportionierung oder Hydrierung und/oder durch homogene oder gemischte Veresterung mit ein-, zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit u.a. sowie durch Veresterung von Harzsäurederivaten, wie z.B. Ester des Hydroabietylalkohols mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Kolophoniumharze verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. dimerisierte, polymerisierte, disproportionierte und/oder hydrierte Kolophoniumharze verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Ester von Kolophoniumharzen mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Methyl-, Ethylenglycol-, Diethylenglycol-, Triethylenglycol, Glycerin- oder Pentaerythritester von Kolophoniumharzen sowie Gemische daraus verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Triethylenglycol oder Glycerinester von Kolophoniumharzen sowie Gemische daraus verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. mit Paraformaldehyd modifizierte Kolophoniumharze verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 20 bis 130 °C verwendet.

Vorzugsweise werden die Harzzubereitung unter a. Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 30 bis 124 °C verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 40 bis 118 °C verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 50 bis 112 °C verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 60 bis 106 °C verwendet.

Vorzugsweise werden für die Harzzubereitung unter a. Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 70 bis 100 °C verwendet.

Die beschriebenen, erfindungsgemäß verwendbaren Kolophoniumharze und Kolophoniumharz-Derivate werden im folgenden zur Vereinfachung kurz als Harze bezeichnet. Als geeignet haben sich auch Gemische dieser Harze erwiesen.

Die für die Harzzubereitung unter a. erfindungsgemäß verwendeten Harze sind z.T. pflanzlicher Herkunft und können deshalb noch natürliche Verunreinigungen an Fettsäuren, teiloxidierten Harzsäuren, sog. Neutralstoffen und anderen unverseifbaren Bestandteilen enthalten.

Den erfindungsgemäß verwendbaren Harzen können zusätzlich synthetische Kunstharze mit einem Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich zwischen 20 und 130 °C zugesetzt werden, z.B. Cumaronharze, Cumaron-Indenharze, Phenolharze, Olefin/Ester-Copolymerisatharze, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisatharze, Olefin/Styrol-Copolymerisate, Polydienharze, Cyclopentadienharze und -kautschuke u.a. sowie deren Gemische. Die Erfindung wird durch eine solche Zumischung nicht tangiert, wenn die Kunstharze gegenüber den erfindungsgemäßen Harzen in einer Mindermenge vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Harzzubereitungen können zur Herstellung **harzhaltiger Polymerdispersionen** bzw. **harzhaltiger Dispersionsklebstoffe** verwendet werden. Als dafür geeignet haben sich Polymerdispersionen an sich bekannter Art erwiesen, die bei Temperaturen von 20 - 95 °C eine ausreichende Scherstabilität aufweisen, z.B. wässrige Dispersionen von Homo-, Co- und Blockcopolymeren auf Basis von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid, Ethylen, Styrol, Butadien u.ä. sowie Gemische solcher Polymerdispersionen. Diese Aufzählung dient nur als Beispiel; die grundsätzliche Eignung anderer Polymerdispersionen läßt sich durch einfache Laborversuche ermitteln.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Harzzubereitungen erfolgt in der Weise, daß das Öl in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt und auf eine Temperatur im Bereich 20 - 130 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C, erwärmt wird. Unter Rühren werden die Harze portionsweise zugegeben und eingemischt. Die resultierende Zubereitung kann anschließend noch ca. 30 Minuten bis zu mehreren Stunden unter Rühren auf ca. 100 °C erwärmt werden, um ggf. über

einen Kühler flüchtige Inhaltsstoffe, z.B. Terpene, aus den Kolophoniumharzen, abzutrennen, falls das gewünscht wird. Die Einarbeitung der Harze kann je nach ihrer Löslichkeit auch bei Raumtemperatur erfolgen, wobei dann mit entsprechend längeren Rührzeiten zu rechnen ist.

Vorzugsweise wird das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, dann auf 30 bis 120 °C erwärmt, dann werden unter Rühren die Harze eingemischt, und dann wird unter Beibehaltung von 30 bis 120 °C so lange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

Vorzugsweise wird das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, dann auf 40 bis 110 °C erwärmt, dann werden unter Rühren die Harze eingemischt, und dann wird unter Beibehaltung von 40 bis 110 °C so lange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

Vorzugsweise wird das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, dann auf 50 bis 100 °C erwärmt, dann werden unter Rühren die Harze eingemischt, und dann wird unter Beibehaltung von 50 bis 100 °C so lange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

Vorzugsweise wird das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, dann auf 60 bis 95 °C erwärmt, dann werden unter Rühren die Harze eingemischt, und dann wird unter Beibehaltung von 60 bis 95 °C so lange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

Vorzugsweise wird das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, dann auf 70 bis 90 °C erwärmt, dann werden unter Rühren die Harze eingemischt, und dann wird unter Beibehaltung von 70 bis 90 °C so lange gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

Vorzugsweise wird die fertig gemischte, homogene Harzzubereitung unter Rühren auf 90 bis 100 °C erwärmt und 30 Minuten bis 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und ggf. werden flüchtige Bestandteile in geeigneter Weise abgeführt.

Vorzugsweise wird die fertig gemischte, homogene Harzzubereitung unter Rühren auf 30 bis 90 °C, bevorzugt auf 60 bis 90 °C, besonders bevorzugt auf 70 bis 90 °C, erwärmt bzw. abgekühlt, dann in diesem Temperaturbereich sofort weiterverarbeitet oder zwischengelagert.

Die fertige, flüssige Harzzubereitung kann direkt in die in einem anderen Mischer vorgelegte Polymerdispersion bzw. Mischung der übrigen Klebstoffbestandteile eingemischt werden, sie kann jedoch auch abgekühlt und vor der Eindispersgierung wiedererwärmt werden oder bei einer Temperatur zwischengelagert werden, bei der sie in flüssigem, förderfähigem Zustand verbleibt.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Harzzubereitungen in Dispersionsklebstoffe kann auf unterschiedliche, dem Fachmann geläufige Weisen erfolgen, so wie das schon bisher mit bekannten Harzzubereitungen praktiziert wird. Im einfachsten Fall wird dazu die Polymerdispersion, ggf. versehen mit Dispergier- und Entschäumungsmitteln sowie anderen Zusatzmitteln und Füllstoffen, vorgelegt und die flüssige Harzzubereitung portionsweise eindispersgiert. Sowohl die vorgelegte Dispersionszubereitung als auch die Harzzubereitung kann bei der Eindispersgierung in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 95 °C vorliegen. Die jeweils optimalen Einarbeitungstemperaturen sind abhängig von der Temperaturstabilität der Dispersionszubereitung und der Viskosität der Harzzubereitung. Die Dispergierung wird solange durchgeführt, bis eine homogene Klebstoffzubereitung vorliegt. Der Fachmann für Dispersionsklebstoffe ist mit dieser Arbeitsweise vertraut.

Vorzugsweise wird die noch harzfreie Dispersionszubereitung in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt, dann auf 20 bis 95 °C erwärmt, dann wird unter Rühren die flüssige Harzzubereitung mit einer Temperatur von 30 bis 90 °C zugegeben und so lange eindispersgiert, bis eine homogene Klebstoffzubereitung entstanden ist.

Vorzugsweise wird nach der erfolgten Eindispersgierung der Harzzubereitung die Dispersionsklebstoffzubereitung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es hat sich gezeigt, daß nur Harz-Öl-Kombinationen in bestimmten Mengenanteilen, sowohl in der Harzzubereitung selbst als auch in der Zusatzmenge zur Polymerdispersion, zu einer

Lösung der weiter oben beschriebenen Aufgabenstellung führen. Diese Mengenverhältnisse können wiederum von der Art der Harze und Öle abhängen.

Nach der Lehre dieser Erfindung ergeben Harzzubereitungen, bei denen das Harz:Öl-Verhältnisanteil so hoch wie möglich liegt und sich innerhalb eines Temperaturbereichs von 20 bis 95°C gerade noch eine verfahrenstechnisch handhabbare, pump- und mischbare Viskosität ergibt, bei gleichem Mengenanteil in den daraus hergestellten Dispersionsklebstoffen eine höhere Anfangskeibrigkeit und Kohäsion im Vergleich zu Harzzubereitungen mit niedrigerem Harz:Öl-Verhältnis. Niedrigere Harz:Öl-Verhältnisse liefern Harzzubereitungen mit niedrigerer Viskosität und ergeben weichere Dispersionsklebstoffe mit geringerer Anfangskeibrigkeit und Kohäsion, aber mit längerer offener Zeit. Grundsätzlich geeignet sind Harz:Öl-Verhältnisse im Bereich 90:10 bis 20:80 Gewichtsteile, bevorzugt sind Harz:Öl-Verhältnisse von 80:20 bis 60:40 Gewichtsteile. Die jeweils am besten geeigneten Harz:Öl-Verhältnisse hängen von der Art der Harze und Öle, von der gewünschten Viskosität der Harzzubereitung und von den gewünschten Eigenschaften des Dispersionsklebstoffs ab. Sie lassen sich auf einfache Weise durch Versuche bestimmen.

Nach der Lehre dieser Erfindung nimmt die in einem Dispersionsklebstoff erreichbare Anfangskeibrigkeit und Kohäsion bei gleichem Harz:Öl-Verhältnis mit der Menge der eingearbeiteten Harzzubereitung zu, sofern es sich um Harzzubereitungen handelt, deren Eigenkeibrigkeit und Eigenkohäsion über der der nicht mit der Harzzubereitung versetzten Klebstoffzubereitung liegt. Geeignet im Sinne der Erfindung sind Mengenanteile der Harzzubereitung im Dispersionsklebstoff von 5 bis 60 %, wobei Mengenanteile von 20 bis 30 % bevorzugt werden.

Hohe Anfangskeibrigkeit und Kohäsion der erfindungsgemäß hergestellten Dispersionsklebstoffe läßt sich vor allem erreichen mit Harzzubereitungen aus Harzen, die selbst fest sind und einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich zwischen 50 bis 130 °C aufweisen. Harzzubereitungen aus Harzen, die bei Raumtemperatur selbst flüssig sind oder einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich zwischen 25 – 50 °C aufweisen ergeben weichere Dispersionsklebstoffe mit geringerer Anfangskeibrigkeit und geringerer Kohäsion. Erfindungsgemäß können durch entsprechende Auswahl der Harze oder durch Abmischung von Harzen mit unterschiedlichem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich Harzzubereitungen hergestellt

werden, mit denen sich die Klebrigkeits- und Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Dispersionsklebstoffe gezielt einstellen lassen.

Zusammenfassend können nach der Lehre dieser Erfindung flüssige Harzzubereitungen hergestellt werden, die sich gut in Dispersionsklebstoffe einarbeiten lassen, eine gezielte Einstellung der klebtechnischen Eigenschaften dieser Dispersionsklebstoffe erlauben und die keine durch den in der Harzubereitung enthaltenen flüssigen Träger zusätzlich verursachten VOC-Emissionen zur Folge haben. Die Erfindung beschreibt damit einen neuen Weg, mit dem sich die Nachteile der Verwendung von flüchtigen Trägermedien in Harzzubereitungen vermeiden lassen und gleichzeitig die angestrebte Einstellung der Klebeeigenschaften von Dispersionsklebstoffen durch Harzzusatz vorteilhaft ermöglicht wird.

Weitere Merkmale, Aufgaben und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Beispielen.

Beispiele:

Zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Harzzubereitungen aus den nachfolgenden Harzen und Ölen hergestellt:

Harze:

H1	=	Kolophonium Balsamharz WW/X	
H2	=	Kolophonium-Pentaerithrit-Ester	Handelsname: Dertoline P2
H3	=	Kolophonium-Triethylenglycol-Ester	Handelsname: Tragum 2333 DI
H4	=	Kolophonium, polymersiert	Handelsname: Tragum PK 101
H5	=	Kolophonium-Glycerin-Ester	Handelsname: Dertoline G2L
H6	=	Kolophonium, Paraformaldehyd-modifiziert	Handelsname: Tragum SP
H7	=	Kolophonium, disproportioniert	Handelsname: Resin 731 P
H8	=	Kolophonium, hydriert	Handelsname: Staybelite Resin

Öle:

Ö1	=	Sojaöl
Ö2	=	Rizinusöl
Ö3	=	Rapsöl
Ö4	=	Leinöl
Ö5	=	Rüböl
Ö6	=	Sonnenblumenöl
Ö7	=	Tallölfettsäurebutylester

Herstellung der Harzzubereitungen:

Das Pflanzenöl wird vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Das ggf. zerkleinerte Harz wird portionsweise im Verlauf von 1 Std. unter Rühren und Halten der Temperatur bei 80 °C hinzugefügt. Danach wird eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt und anschließend die fertige Harzzubereitung beurteilt bzw. in eine Klebstoffzubereitung eingearbeitet.

Maximaler Harzkonzentrationsbereich in der Harzzubereitung:

Nachdem die klebkraftverstärkende Wirkung der Harze im Vordergrund steht und das Öl nur als verflüssigende Hilfskomponente fungiert, werden aus den verschiedenen Harzen und Ölen Harzzubereitungen HZ hergestellt, die bei gleichzeitig noch handhabbarer Konsistenz eine Höchstmenge an Harz enthalten. Eine bei 80 °C gerade noch ausreichend pump- und mischbare, honigähnliche Viskosität ergibt sich bei folgenden Harz-Öl-Verhältnissen:

Tabelle 1:

HZ	Harz/Öl	HZ	Harz/Öl	HZ	Harz/Öl	HZ	Harz/Öl
H1Ö1	80/20	H2Ö1	inhomogen	H3Ö1	80/20	H4Ö1	inhomogen

H1O2	75/25	H2O2	70/30	H3O2	80/20	H4O2	65/35
H1O3	inh m gen	H2O3	inhomogen	H3O3	80/20	H4O3	inh mogen
H1O4	80/20	H2O4	inh mogen	H3O4	80/20	H4O4	65/35
H1O5	80/20	H2O5	inhomogen	H3O5	80/20	H4O5	70/30
H1O6	80/20	H2O6	inhomogen	H3O6	80/20	H4O6	inhomogen
H1O7	80/20	H2O7	80/20	H3O7	80/20	H4O7	80/20

HZ	Harz/Ol	HZ	Harz/Ol	HZ	Harz/Ol	HZ	Harz/Ol
H5O1	80/20	H6O1	80/20	H7O1	inhomogen	H8O1	80/20
H5O2	70/30	H6O2	70/30	H7O2	inhomogen	H8O2	70/30
H5O3	65/35	H6O3	65/35	H7O3	inhomogen	H8O3	inhomogen
H5O4	80/20	H6O4	80/20	H7O4	inhomogen	H8O4	inhomogen
H5O5	80/20	H6O5	80/20	H7O5	inhomogen	H8O5	inhomogen
H5O6	80/20	H6O6	80/20	H7O6	inhomogen	H8O6	inhomogen
H5O7	80/20	H6O7	80/20	H7O7	inhomogen	H8O7	inhomogen

Die so hergestellten Harzzubereitungen HZ werden im folgenden nach Art der Harze und Öle und nach ihren Mengenanteilen in Gewichtsprozent als H1O1/8020, H1O2/7525 und sinngemäß so weiter bezeichnet

Aus den einzelnen Harz-Öl-Kombinationen werden weitergehend auch Konzentrationsreihen mit fallendem Harzanteil hergestellt, wie in Tabelle 2 am Beispiel H4O7, H5O5 und H6O4 dargestellt ist:

Tabelle 2:

HZ	Harz/Ol	HZ	Harz/Ol	HZ	Harz/Ol
H4O7	80/20	H5O5	80/20	H6O4	80/20
H4O7	60/40	H5O5	60/40	H6O4	60/40
H4O7	40/60	H5O5	40/60	H6O4	40/60
H4O7	20/80	H5O5	20/80	H6O4	20/80

Zur Verdeutlichung des Verhaltens der erfindungsgemäßen Harzzubereitungen in Dispersionsklebstoffen werden entsprechend Tabelle 3 folgende Klebstoff-Basisrezepturen zugrunde gelegt. Der Ausgleich unterschiedlichen Mengen zugesetzter Harzzubereitung sowie die Einstellung einer ähnlich verstreichbaren Klebstoffkonsistenz werden durch Veränderungen in den Mengenanteilen von Dolomitmehl und Wasser vorgenommen (Mengenangaben in Gewichtsprozent):

Tabelle 3:

Bestandteil	Handelsname	K40	K30	K20	K10	K05
Polymerdispersion 1	Vinnapas EAF 60	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Polymerdispersion 2	Acronal A 323	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Dispergiermittel	Dispex N 40	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Konservierungsmittel	Hydrol MV	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Entschäumungsmittel	Byk 033	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dolomitmehl	Heladol 1090	18,0	28,0	38,0	43,0	47,0
Wasser		1,5	1,5	1,5	6,5	7,5
Harzzubereitung		40,0	30,0	20,0	10,0	5,0

Zur Herstellung der Klebstoffe werden alle Bestandteile außer der Harzzubereitung miteinander homogen vorgemischt. Die so erhaltene Vormischung wird bei Raumtemperatur vorgelegt und die eine Temperatur von 80 °C aufweisende flüssige Harzzubereitung unter starkem Rühren zügig bis zum Vorliegen einer homogenen Klebstoffzubereitung eindispergiert.

Zum Vergleich mit den so erhaltenen Klebstoffen werden 2 handelsübliche, unterschiedlich anfangsklebrige Dispersionsklebstoffe für textile Bodenbeläge, bezeichnet mit VK1 und VK2 herangezogen:

Beurteilung der Klebstoffe

Beurteilt wird die Anfangsklebkraft der Klebstoffe. Dazu wird der Klebstoff mit der Zahnung B1 auf eine Spanplatte aufgetragen. Nach 10 Minuten Ablüfzeit werden jeweils drei 5 x 25

cm große Streifen eines Nadelvliesbelages (Fabrikat Girmes, Qualität 86705, Dessin 2533) in das Klebstoffbett eingelegt und mit einer 2-kg-schweren Handwalze angewalzt. Die eingelegten Belagstreifen werden je mit einem Gewicht von 1 kg vollflächig beschwert. Nach 25, 40 bzw. 55 Minuten wird jeweils ein Streifen mittels einer 50-N-Federwaage senkrecht abgezogen und die angezeigte Kraft notiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben (Abzugskraft in N):

Tabelle 4:

Lfd.	Klebstoff	25 Minuten	40 Minuten	55 Minuten
	VK1	1	6	15
	VK2	4	26	45
1.	K20/H1Ö1/8020	2	15	28
2.	K20/H1Ö2/7525	3	23	33
3.	K20/H1Ö4/8020	2	12	28
4.	K20/H1Ö5/8020	2	14	25
5.	K20/H1Ö6/8020	2	8	18
6.	K20/H1Ö7/8020	2	8	19
7.	K20/H2Ö2/7030	1	6	18
8.	K20/H2Ö7/8020	1	6	22
9.	K20/H3Ö1/8020	0	2	8
10.	K20/H3Ö2/8020	0	3	8
11.	K20/H3Ö3/8020	0	2	6
12.	K20/H3Ö4/8020	0	2	8
13.	K20/H3Ö5/8020	0	2	7
14.	K20/H3Ö6/8020	0	1	3
15.	K20/H3Ö7/8020	0	2	3
16.	K20/H4Ö2/6535	3	18	32
17.	K20/H4Ö4/6535	2	9	20
18.	K20/H4Ö5/7030	1	7	18
19.	K20/H4Ö7/8020	3	14	30

20.	K20/H4O7/6040	2	6	15
21.	K20/H4O7/4060	1	3	6
22.	K20/H4O7/2080	1	2	4
23.	K20/H5O1/8020	1	6	20
24.	K20/H5O2/7030	1	3	8
25.	K20/H5O3/6535	0	1	3
26.	K20/H5O4/8020	1	9	24
27.	K20/H5O5/8020	5	18	32
28.	K20/H5O5/6040	0	1	4
29.	K20/H5O5/4060	0	1	3
30.	K20/H5O5/2080	0	1	2
31.	K20/H5O6/8020	3	15	28
32.	K20/H5O7/8020	2	9	24
33.	K20/H6O1/8020	8	26	43
34.	K20/H6O2/7525	4	24	36
35.	K20/H6O3/6535	1	9	16
36.	K05/H6O4/8020	0	1	3
37.	K10/H6O4/8020	0	2	10
38.	K20/H6O4/8020	9	30	46
39.c	K30/H6O4/8020	18	33	44
40.	K40/H6O4/8020	20	36	45
41.	K20/H6O4/6040	2	10	19
42.	K20/H6O4/4060	1	5	10
43.	K20/H6O4/2080	1	2	5
44.	K20/H6O5/8020	7	24	42
45.	K20/H6O6/8020	12	34	40
46.	K20/H6O7/8020	8	31	40
47.	K20/H8O1/8020	8	26	30
48.	K20/H8O2/7030	1	6	20

Die Ergebnisse zeigen, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei manchen Harzarten die Art des Öls keinen allzu großen Einfluß ausübt (Nr. 1 bis 5, Nr. 7 bis 12), bei anderen Harzarten jedoch schon (Nr. 13 und 14, Nr. 19, 20 und 24).

Die Ergebnisse der Nr. 7 bis 12 zeigen, daß ein Harz, das selbst bei Raumtemperatur flüssig ist und als Weichharz bezeichnet wird, tendenziell sehr niedrige Werte ergibt, aber z.B. als Abmischkomponente mit anderen Harzen in Frage kommt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Werte mit sinkendem Harzanteil in der Harzzubereitung abnehmen bzw. daß grundsätzlich die höheren Werte mit Harzzubereitungen erreicht werden, in denen ein hoher Harzanteil vorliegt (Nr. 20 - 23, Nr. 30, 33 - 35).

Die Ergebnisse Nr. 28 bis 32 zeigen, daß bei gleicher Harzzubereitung die 25-Minuten-Werte mit steigendem Anteil der Harzzubereitung in der Klebstoffzubereitung ansteigen. Die 40- und 55-Minuten-Werte dagegen verändern sich ab 20 % Anteil an Harzzubereitung nur noch unwesentlich.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, daß sich mit den erfindungsgemäßen Harzzubereitungen Dispersionsklebstoffe z.B. hinsichtlich ihrer Anfangsklebrigkeit in einem weiten Bereich gezielt beeinflussen lassen. Dabei kann die Anfangsklebrigkeit handelsüblicher Klebstoffe in den meisten Fällen erreicht, vielfach sogar übertroffen werden. Durch Auswahl entsprechender Harzzubereitungen, ggf. auch durch Abmischungen dieser Harzzubereitungen bzw. deren Herstellung unter Verwendung gemischter Harze lassen sich nicht nur die Anfangsklebrigkeit, sondern auch andere klebetechnische Kriterien, z.B. offene Zeit, Scher-, End- und Wärme-festigkeit, gemäß der Lehre dieser Erfindung gezielt einstellen.

Die technischen Eigenschaften der Dispersionsklebstoffe lassen sich darüber hinaus durch eine dem Fachmann geläufige Auswahl der Polymerdispersionen und Additive weiter beeinflussen.

VOC-Emissionsverhalten:

Zum Vergleich des VOC-Emissionsverhaltens werden nach bekanntem Stand der Technik unter Verwendung der mittel- bis schwerflüchtigen, flüssigen Trägermedien BDGA, BDG und PhG die Harzzubereitungen HZ1 und HZ2 sowie erfindungsgemäß unter Verwendung von Sojaöl und Ricinusöl die Harzzubereitungen HZ3 und HZ4 hergestellt (Tabelle 5):

Tabelle 5

	HZ1	HZ2	HZ3	HZ4
	%	%	%	%
2-(2-Butoxyethoxy)-ethyl-acetat (BDGA)	15	-	-	-
2-(2-Butoxyethoxy)-ethanol (BDG)	10	10	-	-
2-Phenoxyethanol (PhG)	-	15	-	-
Sojaöl	-	-	25	-
Ricinusöl	-	-	-	35
Kolophoniumharz	45	45	45	-
Kolophoniumharzester	30	30	30	65

Mit diesen Harzzubereitungen werden gemäß dem bereits oben beschriebenen Verfahren Dispersionsklebstoffe entsprechend den Rezepturen in Tabelle 6 hergestellt (Mengenangaben in Gewichtsprozent):

Tabelle 6:

Bestandteil	EK1	EK2	EK3	EK4
PVAc-E-Acrylat-Dispersion	53,0	--	20,0	20,0
PVAc-Acrylat-Dispersion	--	20,0	20,0	20,0
Dispergiermittel	0,2	0,2	0,2	0,2
Konservierungsmittel	0,1	0,1	0,1	0,1
Entschäumungsmittel	0,2	0,2	0,2	0,2
Verdickungsmittel	0,3	0,3	0,1	0,1

pH-Stellmittel	0,2	0,2	0,2	0,2
Steinmehl-Füllstoff	25,0	50,0	38,2	33,2
Wasser	6,0	9,0	1,0	1,0
Harzzubereitung HZ1	15,0	--	--	--
Harzzubereitung HZ2	--	20,0	--	--
Harzzubereitung HZ3	--	--	20,0	--
Harzzubereitung HZ4	--	--	--	25,0

Die Rezepturen sind mit Ausnahme der darzustellenden Variationsparameter nicht identisch zusammengesetzt, weil gleichzeitig einige praxisübliche Unterschiede in der Funktionsweise von Klebstoffen dargestellt werden sollen. So stellt Klebstoff EK1 einen Haftklebstoff mit hohem Polymeranteil und relativ geringem Harzanteil (Polymer:Harz ca. 3:1), Klebstoff EK2 einen typischen hochgefüllten Naßklebstoff mit geringerem Polymeranteil und höherem Harzanteil (Polymer:Harz ca. 1:1) dar. Die erfindungsgemäß hergestellten Klebstoffe EK3 und EK4 sind Naßklebstoffe mit einem dazwischen liegenden Polymer-Harz-Verhältnis von 1.5 bzw. 2:1.

Emissions-Prüfmethodik:

Die Herstellung der Prüfkörper und die Emissionsmessung erfolgt unter gleichen, definierten Bedingungen. Als Prüfkörper dient eine auf einen inerten Glasträger aufgetragene und 14 Tage bei Normklima 23/50 vorgelagerte Klebstoffschicht. Geprüft wird in einer Emissionsprüfkammer mit einem Volumen von 0.18 m³. Die Kammer wird mit hochreiner Luft durchspült. Zur Identifizierung der von der Klebstoffschicht emittierten Einzelstoffe wird das Spülgas durch Aktivkohle geleitet. Die an der Aktivkohle adsorbierten VOC werden mit geeigneten Lösungsmitteln desorbiert und mittels GC/MS-Kopplung identifiziert. In einem weiteren Analysengang wird die Summe der mittels GC/FID erfaßten Signale in Anlehnung an TRGS 404 als Toluol-Äquivalent quantifiziert, ausgedrückt in [µg/m³h]. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7:

Tabelle 7:

Klebstoff	Hauptemission	Emissionsfaktor nach 14 d [$\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$]
EK1	BDGA / BDG	> 2000
EK2	PhG	> 1000
EK3	diverse Spuren	< 300
EK4	diverse Spuren	< 300

Das Ergebnis zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten Harzzubereitungen im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik die Herstellung sehr emissionsarmer Dispersionsklebstoffe erlauben. Nach z.Zt. herrschender Auffassung fachkompetenter Kreise gelten bei Baustoffen Emissionsfaktoren unter $300 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ als weitgehend unbedenklich. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können demnach Klebstoffe hergestellt werden, die einen Emissionsfaktor unter diesem Wert aufweisen, während die nach bekannter Art hergestellten Klebstoffe deutlich darüberliegende Werte aufweisen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Klebstoffe EK3 und EK4 zeigen gegenüber EK1 und EK2, daß die Gesamtemissionen auch bei vergleichbarer Menge an Harzzubereitung sofort drastisch nach unten gehen und letztlich nur noch von den diversen flüchtigen Spurenbestandteilen der verwendeten Harze (Terpene) und Polymerdispersionen (Monomere) verursacht werden. Bei Auswahl geeigneter terpenarmer (desodorierte) Harze und monomerarmer Dispersionen kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der Emissionsfaktor deshalb noch weiter reduziert werden in Bereiche $< 200 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$.

Bei den beiden Klebstoffen EK1 und E2 dagegen werden erhebliche zusätzliche VOC-Emissionen durch die bei der Herstellung der Harzzubereitung verwendeten flüchtigen Trägerstoffe verursacht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß erfindungsgemäß Harzzubereitungen gefunden werden konnten, die

1. eine für die Einarbeitung in Dispersionsklebstoffe erforderliche flüssige Konsistenz aufweisen
2. eine gezielte Einstellung bestimmter klebtechnischer Eigenschaften von Dispersionsklebstoffen, z.B. der Anfangsklebrigkeit, erlauben
3. nicht oder nur unwesentlich zu von dem flüssigen Trägermedium der Harzzubereitung verursachten VOC-Emissionen führen.
4. aufgrund ihrer pflanzlichen Herkunft als erhöht umweltverträglich zu betrachten sind.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind:

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 8 bis 55 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 50 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 12 bis 45 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 14 bis 40 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 16 bis 36 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 18 bis 33 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 30 Gewichtsprozent Harzzubereitung enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Harzzubereitungen aus 30 – 88 Gewichtsprozent Harzen und 70 bis 12 Gewichtsprozent flüssigen Ölen enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Harzzubereitungen aus 40 – 86 Gewichtsprozent Harzen und 60 bis 14 Gewichtsprozent flüssigen Ölen enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Harzzubereitungen aus 50 – 84 Gewichtsprozent Harzen und 50 bis 16 Gewichtsprozent flüssigen Ölen enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Harzzubereitungen aus 60 – 82 Gewichtsprozent Harzen und 40 bis 18 Gewichtsprozent flüssigen Ölen enthalten;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Harzzubereitungen aus 65 – 80 Gewichtsprozent Harzen und 35 bis 20 Gewichtsprozent flüssigen Ölen enthalten.;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Kolophoniumharze in Form von Balsamharzen, Wurzelharzen und/oder Tallharzen verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Kolophoniumharze in Form ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymersierten Derivate verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Ester von Kolophoniumharzen und/oder ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymersierten-Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Methyl-, Butyl-, Ethylenglycol-, Diethylenglycol-, Triethylenglycol-, Glycerin- und/oder Pentaerythrit-Ester von Kolophoniumharzen und/oder ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymersierten Derivate verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze mit Paraformaldehyd modifizierte Kolophoniumharze und/oder mit Paraformaldehyd modifizierte, hydrierte, dehydrierte, disproportionierte und/oder polymersierte Derivate des Kolophoniums verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Harzsäuregemische aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, und/oder deren hydrierten, dehydrierten oder oxidierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivaten verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Ester von Harzsäuregemischen aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, und/oder deren hydrierten, dehydrierten oder oxidierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivaten, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze mit Paraformaldehyd modifizierte Harzsäuregemische aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure, und/oder mit Paraformaldehyd modifizierte, hydrierte, dehydrierte oder oxidierte disproportionierte und/oder polymerisierte Harzsäurederivate verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze bei Raumtemperatur flüssige Harze verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Gemische der beschriebenen Harze verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle natürliche Glycerinestergemische von im wesentlichen C14 bis C22-Fettsäuren verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Leinöl, Rapsöl, Ricinusöl, Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl oder deren Gemische verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rapsöl, Ricinusöl oder Sojaöl oder deren Gemische verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rapsöl verwendet wird;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Ricinusöl verwendet wird;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Sojaöl verwendet wird;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle Ester von Gemischen gesättigter und ungesättigter C14 bis C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C1 bis C12-Alkoholen verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle Ester von Tallölfettsäuregemischen mit einwertigen C1 bis C8-Alkoholen verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle die Methyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylester von Tallölfettsäuregemischen sowie Gemische daraus verwendet werden;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öl der Butylester von Tallölfettsäuregemischen verwendet wird;

Dispersionsklebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle Gemische der beschriebenen Öle verwendet werden;

Verfahren zur Herstellung der Harzzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt wird, dann auf 20 bis 130 °C erwärmt wird, dann unter Rühren die Harze eingemischt werden und dann unter Beibehaltung von 20 bis 130 °C so lange gerührt wird, bis eine homogene Mischung entstanden ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Dispersionsklebstoffe, enthaltend an sich bekannte wäßrige Polymerdispersionen und gegebenenfalls zusätzliche an sich bekannte Additive, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Harzzubereitung enthalten, bestehend aus einer Mischung aus
 - a. 20 bis 90 Gew.-% Harzen mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 20 bis 130 °C in Form von natürlichen und/oder modifizierten Kolophoniumharzen und/oder Kolophoniumharzestern und/oder aus Kolophonium gewonnenen Harzsäuregemischen und/oder deren Estern und
 - b. 80 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen Ölen als Trägermedium für die unter a. aufgeführten Harze, bestehend aus natürlichen Gemischen der Glycerinester von gesättigten und/oder ungesättigten und/oder hydroxylgruppenhaltigen C14 - C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft, ggf. raffiniert oder gereinigt, und/oder Estern von Gemischen gesättigter und/oder ungesättigter C14 - C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C1 bis C12-Alkoholen, ggf. raffiniert oder gereinigt.
2. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 1, bestehend aus
 - a. 5 - 60 Gew.-% der Harzzubereitung nach Anspruch 1 und
 - b. 40 - 95 Gew.-% wäßrigen Polymerdispersionen bzw. -emulsionen an sich bekannter Art, ggf. enthaltend zusätzliche Dispergiermittel, Entschäumungsmittel, Konservierungsmittel, Verdickungsmittel, Stellmittel, Additive

und Füllstoffe ebenfalls an sich bekannter Art.

3. Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzzubereitung eine homogene Mischung ist.
4. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 8 bis 55 Gew.-% oder 10 bis 50 Gew.-% oder 12 bis 45 Gew.-% oder 14 bis 40 Gew.-% oder 16 bis 36 Gew.-% oder 18 bis 33 Gew.-% oder 20 bis 30 Gew.-% Harzzubereitung enthalten.
5. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Harzzubereitungen aus 30 bis 88 Gew.-% Harzen und 70 bis 12 Gew.-% flüssigen Ölen oder 40 bis 86 Gew.-% Harzen und 60 bis 14 Gew.-% flüssigen Ölen oder 50 bis 84 Gew.-% Harzen und 50 bis 16 Gew.-% flüssigen Ölen oder 60 bis 82 Gew.-% Harzen und 40 bis 18 Gew.-% flüssigen Ölen oder 65 bis 80 Gew.-% Harzen und 35 bis 20 Gew.-% flüssigen Ölen enthalten.
6. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Kolophoniumharze in Form von Balsamharzen, Wurzelharzen und/oder Tallharzen oder daß als Harze Kolophoniumharze in Form ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivate oder daß als Harze Ester von Kolophoniumharzen und/oder ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder

daß als Harze Methyl-, Butyl-, Ethylenglycol-, Diethylenglycol-, Triethylenglycol-, Glycerin- und/oder Pentaerythrit-Ester von Kolophoniumharzen und/oder ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivate oder

daß als Harze mit Paraformaldehyd modifizierte Kolophoniumharze und/oder mit Paraformaldehyd modifizierte, hydrierte, dehydrierte, disproportionierte und/oder polymerisierte Derivate von Kolophoniumharzen oder

daß als Harze Harzsäuregemische aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure und/oder deren hydrierten, dehydrierten, oxidierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivaten oder daß als Harze Ester von Harzsäuregemischen aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure und/oder deren hydrierten, dehydrierten, oxidierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivaten, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder

daß als Harze mit Paraformaldehyd modifizierte Harzsäuregemische aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure und/oder deren mit Paraformaldehyd modifizierte, hydrierte, dehydrierte, oxidierte, disproportionierte und/oder polymerisierte Derivate verwendet werden oder daß als Harze Gemische der vorstehenden Harze verwendet werden.

7. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Harze Harze mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 20 bis 130 °C, bevorzugt 30 bis 124 °C,

bevorzugter 40 bis 118 °C, bevorzugter 50 bis 112 °C, bevorzugter 60 bis 106 °C und optimal 70 bis 100 °C verwendet werden oder daß als Harze bei Raumtemperatur flüssige Harze verwendet werden oder daß als Harze Gemische der beschriebenen Harze verwendet werden.

8. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle natürliche Glycerinestergemische von im wesentlichen C₁₄ - C₂₂-Fettsäuren verwendet werden.
9. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Leinöl, Rapsöl, Rizinusöl, Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl oder deren Gemische oder daß als Trägermedium-Öle natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rapsöl, Rizinusöl oder Sojaöl oder deren Gemische oder daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rapsöl oder daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rizinusöl oder daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Sojaöl verwendet wird.
10. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermedium-Öle Ester von Gemischen gesättigter und ungesättigter C₁₄ bis C₂₂-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C₁ bis C₁₂-Alkoholen verwendet werden.

11. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Trägermedium-Öle Ester von Tallölfettsäuregemischen mit einwertigen C1 bis C8-Alkoholen oder
daß als Trägermedium-Öle die Methyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexyl-Ester von Tallölfettsäuregemischen allein oder im Gemisch oder
daß als Trägermedium-Öl der Butyl-Ester von Tallölfettsäuregemischen verwendet werden.
12. Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Trägermedium-Öle Gemische der beschriebenen Öle verwendet werden.
13. Verfahren zur Herstellung der Harzzubereitungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt wird, dann auf 20 bis 130 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C, erwärmt wird, dann unter Rühren die Harze eingemischt werden und dann unter Beibehaltung von 20 bis 130 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C, so lange gerührt wird, bis eine Mischung, vorzugsweise homogene Mischung, entstanden ist, und daß zur Herstellung einer Klebstoffzubereitung, vorzugsweise homogenen Klebstoffzubereitung, die noch harzfreie Dispersionszubereitung in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt wird, dann auf 20 bis 90 °C erwärmt wird, dann unter Rühren die flüssige Harzzubereitung mit einer Temperatur von 30 bis 90 °C zugegeben und so lange eindispersiert wird, bis eine Klebstoffzubereitung, vorzugsweise homogene Klebstoffzubereitung, entstanden ist.
14. Verwendung der Harzzubereitung nach einem oder mehreren

der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von harzhaltigen, emissionsarmen Dispersionsklebstoffen.

15. Verwendung der Dispersionsklebstoffe nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zum Kleben von Flächengebilden, z.B. aus Keramik, Stein, Holz, Kunststoffen, Textilien, Papier, Karton u.ä. Materialien, bevorzugt zum Kleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen aus Keramik, PVC, Polyolefin, Gummi, Textilien, Linoleum, Kork, Holzwerkstoffen u.ä. in Innenräumen.

16. Verwendung einer Harzzubereitung, bestehend aus

- a. 20 bis 90 Gew.-% Harzen mit einem Schmelzpunkt bzw. Erweichungsbereich von 20 bis 130 °C in Form von natürlichen und/oder modifizierten Kolophoniumharzen und/oder Kolophoniumharzestern und/oder aus Kolophonium gewonnenen Harzsäuregemischen und/oder deren Estern und
- b. 80 bis 10 Gew.-% bei Raumtemperatur flüssigen Ölen als Trägermedium für die unter a. aufgeführten Harze, bestehend aus natürlichen Gemischen der Glycerinester von gesättigten und/oder ungesättigten und/oder hydroxylgruppenhaltigen C14 - C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft, ggf. raffiniert oder gereinigt, und/oder Estern von Gemischen gesättigter und/oder ungesättigter C14 - C22-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C1 bis C12-Alkoholen, ggf. raffiniert oder gereinigt,

zur Herstellung von harzhaltigen emissionsarmen Dispersionsklebstoffen.

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionsklebstoffe bestehen aus

- a. 5 - 60 Gew.-% der Harzzubereitung nach Anspruch 1 und
 - b. 40 - 95 Gew.-% wäßrigen Polymerdispersionen bzw. -emulsionen an sich bekannter Art, ggf. enthaltend zusätzliche Dispergiermittel, Entschäumungsmittel, Konservierungsmittel, Verdickungsmittel, Stellmittel, Additive und Füllstoffe ebenfalls an sich bekannter Art.
18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, zum Kleben von Flächengebilden, z.B. aus Keramik, Stein, Holz, Kunststoffen, Textilien, Papier, Karton u.ä. Materialien, bevorzugt zum Kleben von Boden-, Wand- und Deckenbelägen aus Keramik, PVC, Polyolefin, Gummi, Textilien, Linoleum, Kork, Holzwerkstoffen u.ä. in Innenräumen.
19. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) die Harzzubereitung eine homogene Mischung ist und/oder
 - b) die Dispersionsklebstoffe 8 bis 55 Gew.-% oder 10 bis 50 Gew.-% oder 12 bis 45 Gew.-% oder 14 bis 40 Gew.-% oder 16 bis 36 Gew.-% oder 18 bis 33 Gew.-% oder 20 bis 30 Gew.-% Harzzubereitung enthalten und/oder
 - c) die Dispersionsklebstoffe Harzzubereitungen aus 30 bis 88 Gew.-% Harzen und 70 bis 12 Gew.-% flüssigen Ölen oder 40 bis 86 Gew.-% Harzen und 60 bis 14 Gew.-% flüssigen Ölen oder 50 bis 84 Gew.-% Harzen und 50 bis 16 Gew.-% flüssigen Ölen oder 60 bis 82 Gew.-% Harzen und 40 bis 18 Gew.-% flüssigen Ölen oder 65 bis 80 Gew.-% Harzen und 35 bis 20 Gew.-% flüssigen Ölen enthalten und/oder
 - d) als Harze Kolophoniumharze in Form von Balsamharzen, Wurzelharzen und/oder Tallharzen oder daß als Harze Kolophoniumharze in Form ihrer hydrier-

ten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivate oder

daß als Harze Ester von Kolophoniumharzen und/oder ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivate mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder

daß als Harze Methyl-, Butyl-, Ethylenglycol-, Diethylenglycol-, Triethylenglycol-, Glycerin- und/oder Pentaerythrit-Ester von Kolophoniumharzen und/oder ihrer hydrierten, dehydrierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivate oder

daß als Harze mit Paraformaldehyd modifizierte Kolophoniumharze und/oder mit Paraformaldehyd modifizierte, hydrierte, dehydrierte, disproportionierte und/oder polymerisierte Derivate von Kolophoniumharzen oder

daß als Harze Harzsäuregemische aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure und/oder deren hydrierten, dehydrierten, oxidierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivaten oder daß als Harze Ester von Harzsäuregemischen aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure und/oder deren hydrierten, dehydrierten, oxidierten, disproportionierten und/oder polymerisierten Derivaten, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder

daß als Harze mit Paraformaldehyd modifizierte Harzsäuregemische aus im wesentlichen ungesättigten Carbonsäuren mit der Bruttoformel $C_{20}H_{30}O_2$, z.B. Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure, Pimarsäure, Isopimarsäure, Palustrinsäure und/oder deren mit Paraformaldehyd modifizierte, hydrierte, dehydrierte, oxidierte, disproportionierte und/oder polymerisierte

Derivate verwendet werden und/oder

- e) als Harze bei Raumtemperatur flüssige Harze verwendet werden und/oder
- f) als Harze Gemische der beschriebenen Harze verwendet werden und/oder
- g) als Trägermedium-Öle natürliche Glycerinestergemische von im wesentlichen C₁₄ - C₂₂-Fettsäuren verwendet werden und/oder
- h) als Trägermedium-Öle natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Leinöl, Rapsöl, Rizinusöl, Rüböl, Sojaöl, Sonnenblumenöl oder deren Gemische oder daß als Trägermedium-Öle natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rapsöl, Rizinusöl oder Sojaöl oder deren Gemische oder daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rapsöl oder daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Rizinusöl oder daß als Trägermedium-Öl natürliches, ggf. raffiniertes oder gereinigtes Sojaöl verwendet wird und/oder
- i) als Trägermedium-Öle Ester von Gemischen gesättigter und ungesättigter C₁₄ bis C₂₂-Fettsäuren pflanzlicher Herkunft mit einwertigen C₁ bis C₁₂-Alkoholen verwendet werden und/oder
- j) als Trägermedium-Öle Ester von Tallölfettsäuregemischen mit einwertigen C₁ bis C₈-Alkoholen
daß als Trägermedium-Öle die Methyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexyl-Ester von Tallölfettsäuregemischen allein oder im Gemisch oder
daß als Trägermedium-Öl der Butyl-Ester von Tallölfettsäuregemischen verwendet werden und/oder
- k) als Trägermedium-Öle Gemische der beschriebenen Öle verwendet werden.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,
daß zur Herstellung der Harzzubereitungen das flüssige Trägermedium in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt wird, dann auf 20 bis 130 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C, erwärmt wird, dann unter Rühren die Harze eingemischt werden und dann unter Beibehaltung von 20 bis 130 °C, bevorzugt 70 bis 90 °C, so lange gerührt wird, bis eine Mischung, vorzugsweise homogene Mischung entstanden ist, und daß zur Herstellung einer Klebstoffzubereitung, vorzugsweise homogenen Klebstoffzubereitung, die noch harzfreie Dispersionszubereitung in einem heizbaren Mischbehälter vorgelegt wird, dann auf 20 bis 90 °C erwärmt wird, dann unter Rühren die flüssige Harzzubereitung mit einer Temperatur von 30 bis 90 °C zugegeben und so lange eindispersiert wird, bis eine Klebstoffzubereitung, vorzugsweise homogene Klebstoffzubereitung, entstanden ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/02033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J193/04 C08L93/04 C09J191/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 149 679 A (ARAKAWA CHEM IND) 31 July 1985 ---	
A	EP 0 347 657 A (COLON HERMAN ;MALETSKY ALBERT (US)) 27 December 1989 ---	
A	US 4 654 388 A (LOFGREN PER-ERIK) 31 March 1987 cited in the application ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19 October 1994 cited in the application ---	
A	EP 0 221 461 A (BASF AG) 13 May 1987 cited in the application ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 July 1997

Date of mailing of the international search report

05.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02033

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP-0-255-637-A (SCHUR HANS; SOLLNER ERICH (DE)) 10 February 1988 cited in the application -----</p>	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/02033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0149679 A	31-07-85	JP 1011078 B	23-02-89
		JP 1531003 C	15-11-89
		JP 60028476 A	13-02-85
		DE 3468119 A	28-01-88
		WO 8500615 A	14-02-85
		US 4618640 A	21-10-86

EP 0347657 A	27-12-89	US 4895567 A	23-01-90
		CA 1332640 A	18-10-94
		JP 2058585 A	27-02-90
		US 5066711 A	19-11-91

US 4654388 A	31-03-87	NONE	

EP 0620243 A	19-10-94	DE 4312303 A	20-10-94
		US 5534571 A	09-07-96

EP 0221461 A	13-05-87	DE 3538983 A	14-05-87
		AU 6459186 A	07-05-87
		CA 1296120 A	18-02-92
		JP 7045647 B	17-05-95
		JP 62106976 A	18-05-87
		US 4731402 A	15-03-88

EP 0255637 A	10-02-88	DE 3626376 C	30-04-87
		AU 7627087 A	11-02-88
		CA 1286280 A	16-07-91
		CN 1006806 B	14-02-90
		CS 8705797 A	16-08-88
		JP 63118398 A	23-05-88
		US 4740324 A	26-04-88

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02033A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09J193/04 C08L93/04 C09J191/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 149 679 A (ARAKAWA CHEM IND) 31.Juli 1985 ---	
A	EP 0 347 657 A (COLON HERMAN ;MALETSKY ALBERT (US)) 27.Dezember 1989 ---	
A	US 4 654 388 A (LOFGREN PER-ERIK) 31.März 1987 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19.Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 221 461 A (BASF AG) 13.Mai 1987 in der Anmeldung erwähnt ---	
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24.Juli 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

0 5. 08. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02033

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 255 637 A (SCHUR HANS ; SOLLNER ERICH (DE)) 10. Februar 1988 in der Anmeldung erwähnt -----	

1

Formblatt PCT/ISA:210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Seite 2 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02033

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0149679 A	31-07-85	JP 1011078 B	23-02-89
		JP 1531003 C	15-11-89
		JP 60028476 A	13-02-85
		DE 3468119 A	28-01-88
		WO 8500615 A	14-02-85
EP 0347657 A	27-12-89	US 4618640 A	21-10-86
		US 4895567 A	23-01-90
		CA 1332640 A	18-10-94
		JP 2058585 A	27-02-90
		US 5066711 A	19-11-91
US 4654388 A	31-03-87	KEINE	
EP 0620243 A	19-10-94	DE 4312303 A	20-10-94
		US 5534571 A	09-07-96
EP 0221461 A	13-05-87	DE 3538983 A	14-05-87
		AU 6459186 A	07-05-87
		CA 1296120 A	18-02-92
		JP 7045647 B	17-05-95
		JP 62106976 A	18-05-87
		US 4731402 A	15-03-88
EP 0255637 A	10-02-88	DE 3626376 C	30-04-87
		AU 7627087 A	11-02-88
		CA 1286280 A	16-07-91
		CN 1006806 B	14-02-90
		CS 8705797 A	16-08-88
		JP 63118398 A	23-05-88
		US 4740324 A	26-04-88

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)/Juli 1992)